

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06260192 A**(43) Date of publication of application: **16.09.94**

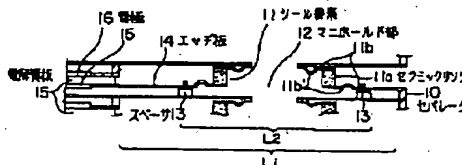
(51) Int. Cl.

**H01M 8/02**(21) Application number: **05043676**(22) Date of filing: **04.03.93**(71) Applicant: **TOSHIBA CORP**(72) Inventor: **ISOBE KENJI  
HORI MICHIO**(54) **FUEL CELL**

## (57) Abstract:

**PURPOSE:** To provide a fuel cell of high reliability which can supply an oxidating gas and a fuel gas to each unit cell in a stabilized state for a long period of time.

**CONSTITUTION:** A fuel cell is embodied as a lamination with separator 10 interposed between unit cells furnished with a channel to form a gas passage in contact with a positive electrode 16 and negative electrode 17 which are installed in contact with the two main surfaces of an electrolyte plate 15 in such a way as pinching it. Adjoining separators 10 for each gas path at the manifold part 12 alternately supplying the oxidating gas and fuel gas to the gas passage are sealed with a sealing element 11 consisting of an insulative ceramic layer 11a and a metal layer 11b having a similar coefficient of thermal expansion relative to the insulative ceramics 11a.



COPYRIGHT: (C)1994,JPO&amp;Japio

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-260192

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 9 月 16 日

(51) Int.Cl.<sup>5</sup>

H 0 1 M 8/02

識別記号

庁内整理番号

S 8821-4K

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平5-43676

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 3 月 4 日

(71) 出願人 000003078

株式会社東芝

神奈川県川崎市幸区堀川町72番地

(72) 発明者 磯部 賢司

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

(72) 発明者 堀 美知郎

神奈川県川崎市幸区小向東芝町 1 番地 株  
式会社東芝研究開発センター内

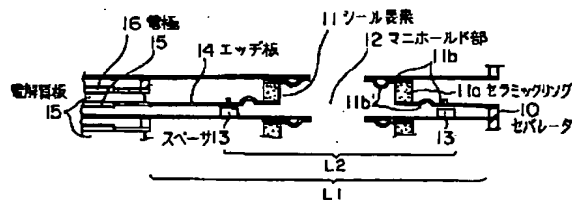
(74) 代理人 弁理士 須山 佐一

(54) 【発明の名称】 燃料電池

(57) 【要約】

【目的】 各単位燃料電池に酸化剤ガスおよび燃料ガスを長期的に安定した状態で供給が可能な、信頼性の高い燃料電池の提供を目的とする。

【構成】 電解質板15の両主面側に接触して挟む一対の正極16および負極17にそれぞれ接してガス路を形成するガチャネル部を具備する単位電池間にセパレータ10を介在させて積層して成る燃料電池において、前記ガス路にそれぞれ酸化剤ガス・燃料ガスを交互に供給するマニホールド部12でガス路ごとに隣接するセパレータ10間を、絶縁性セラミックス層 11aおよびこの絶縁性セラミックス 11aと相対的に熱膨脹係数が近似する金属層 11bから成るシール要素11で密封した構成とすることを特徴とする。



(2)

特開平6-260192

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 電解質板の両主面側に接触して挟む一對の正極および負極にそれぞれ接してガス路を形成するガチャネル部を具備する単位電池間にセパレータを介在させて積層して成る燃料電池において、前記ガス路にそれぞれ酸化剤ガス・燃料ガスを交互に供給するマニホールド部でガス路ごとに隣接するセパレータ間を、絶縁性セラミックス層およびこの絶縁性セラミックスと相対的に熱膨脹係数が近似する金属層から成るシール要素で密封した構成とすることを特徴とする燃料電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は燃料電池に係り、さらに詳しくは単位燃料電池を積層して構成された燃料電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換する燃料電池では、電解質板（層）の両主面に一對の電極（正極、負極）を配設するとともに、前記正極、負極の両電極側から酸化剤ガスと燃料ガスをそれぞれ供給・反応させ、起電力を得ることを基本構成としている。しかしながら、前記単位燃料電池では得られる起電力が低いため、高出力の発電プラントを構成する場合には、複数の単位燃料電池を直列に積層して、燃料電池積層体を構成し、たとえば起電部温度を650℃程度に保持して動作させることによって、各単位電池の加算出力を得る方式を採用している。

【0003】 一般に、この燃料電池積層体の構成では、隣接する単位燃料電池間にセパレータを配設し、一方の単位燃料電池の燃料ガス流路（または酸化剤ガス流路）と、他方の単位燃料電池の酸化剤ガス流路（または燃料ガス流路）とを区分する構成を採用している。したがって、酸化剤ガス流路および燃料ガス流路は交互に積層されることになり、各ガスをそれぞれ供給するマニホールドでは、供給ガスの外部漏れや両ガスの混合が起こらないように、酸化剤ガスおよび燃料ガスの両給排路を各別に形成することが必要である。

【0004】 図6は、従来の燃料電池積層体の要部構造を斜視的に示したもので、一對の電極（図示せず）が両主面にそれぞれ配設された厚さ1～1.5mmの電解質板1と、厚さ3～5mm程度のセパレータ2とが交互に積層されたスタックを形成しており、さらに、この積層体の両端部には、酸化剤系ガス・燃料系ガスの給排流路であるマニホールド3、4が配置され、反応部5へ前記各ガスを循環させる役割を担っている。つまり、前記セパレータ2は、一般に一方の面が一方の電解質板1の燃料系ガス流路（もしくは酸化剤系ガス流路）、他方の面が他方の電解質板1の酸化剤系ガス流路（もしくは燃料系ガス流路）を成すように区分する構成をなしている。

2

【0005】 この構成について、前記図6のA-A線に沿った断面を示す図7を参照して説明すると、酸化剤系ガスはマニホールド3aを経由して反応部5である電解質板1の一面側に供給され、発電作用後にマニホールド3bを経由して排出される。一方、燃料系ガスは、前記酸化剤系ガスの場合に準じて、マニホールド4aを経由して反応部5である電解質板1の他面側に供給され、発電作用後にマニホールド4bを経由して排出される。そして、反応部5では電解質板1を挟んで一對の電極6、7、およびガスチャネルなど（図示せず）によって単位燃料電池が構成され、各単位燃料電池はセパレータ2の本体部2aによって区画されてる。さらに、前記マニホールド3、4の領域では、隣接するセパレータ2間を、アルミナなどの絶縁性リング9aおよび絶縁性リング9aの両面に一体的に配設した封着合金製薄肉リング9bから成るシール要素9によって、気密に封止した構成を採用している。つまり、シール要素9の封着合金製薄肉リング9b部を対向配置されているセパレータ2に溶接して気密に封止一体化するとともに、それらセパレータ2間を絶縁性リング9aによって電氣的に絶縁されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、上記燃料電池積層体（積層型燃料電池）において、互いに隣接する単位燃料電池のセパレータ2間を、前記シール要素9で気密に封止一体化した構成を採用した場合、長期的な信頼性において懸念がもたれている。つまり、この種の積層型燃料電池では、酸化剤ガスおよび燃料ガスを常に安定した状態で供給・排出されることが重要である。しかしながら、前記のようにアルミナなどの絶縁性リング9aおよび封着合金、たとえば42アロイ製薄肉リング9bニヨッテろう付け接合してシール要素9を制作した場合、信頼性の高い所要の気密な封止一体化を達成することが難しい。

【0007】 この点さらに詳述すると、ろう付けによりシール要素9を製造する際、ろう材の強度が700℃から作用するものとした場合、アルミナと42アロイ間の累積歪み量は、図8に示すごとくである。すなわち、前記シール要素9のろう付け接合は一般に高温で、たとえばニッケルろうの場合900～1200℃程度であり、前記42アロイではキュリー一点に相当する屈曲点を越えることになる。したがって、線膨脹係数が大きくなり、アルミナとの熱膨脹差は $2.9 \times 10^{-3}$ と過大になって、脆い特性のアルミナ側で破損を起こし易いという問題がある。この現象は温度が650℃程になる発電過程でも同様の挙動となる（ただし膨脹係数差は逆の符号）。さらに、燃料電池の動作環境が650℃程度と高温であり、かつ熔融炭酸塩の高腐食環境となることから、封着用合金が腐食作用などにより破損したりし、シール性が損なわれ易いという問題もある。

【0008】 本発明は上記事情に対処してなされたもの

(3)

特開平6-260192

3

で、各単位燃料電池に酸化剤ガスおよび燃料ガスを長期的に安定した状態で供給が可能な、信頼性の高い燃料電池の提供を目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明に係る燃料電池は、電解質板の両主面側に接触して挟む一対の正極および負極にそれぞれ接してガス路を形成するガチャネル部を具備する単位電池間にセパレータを介在させて積層して成る燃料電池において、前記ガス路にそれぞれ酸化剤ガス・燃料ガスを交互に供給するマニホールド部でガス路ごとに隣接するセパレータ間を、絶縁性セラミックス層およびこの絶縁性セラミックスと相対的に熱膨脹係数が近似する金属層から成るシール要素で密封した構成とすることを特徴とする。

【0010】すなわち、本発明は単位電池間に介在してガス路の形成に関与しているセパレータを、マニホールド部に隣接するセパレータ間を気密に封止・一体化して接合したシール要素について、特に、ろう付け性、電気絶縁性、機械的な強度および熱膨脹係数などを考慮した点を骨子とする。ここで、絶縁性セラミックスとしては、たとえばマグネシア、部分安定化ジルコニア、安定化ジルコニアなどが挙げられ、また、これら絶縁性セラミックスと相対的に熱膨脹係数が近似する金属としては、たとえばフェライト系ステンレス鋼、フェライト系ステンレス鋼-高ニッケル合金クラッド板などが挙げられる。さらに、前記シール要素を、前記金属で断面C字形のOリングを形成し、これを挟んでセラミックス平板および金属平板を順次積層した構造の場合は、マニホールド部での締め付け荷重に対する弾撥性などもあり、さらなる気密・封止の確保を図り得る。

【0011】

【作用】本発明によれば、シール要素を形成する絶縁性セラミックスおよび金属が、互いの熱膨脹係数を相対的に近似する関係に選択されている。つまり、金属としては熱膨脹係数が比較的小さいフェライトステンレス鋼とセラミックスとしては熱膨脹係数が比較的大きく、かつ高強度の部分安定化ジルコニアなどのセラミックスが組み合わせられ、熱膨脹係数差が低減されている。たとえば絶縁性マグネシアリングと、高ニッケル合金板およびフェライト系ステンレス鋼板（板厚比2:1）のクラッド板とで、シール要素を構成する工程での累積歪み量についてみると、図1に示すごとく熱膨脹差は高々  $0.1 \times 10^{-3}$  程度である。さらに、絶縁性の部分安定化ジルコニア（または安定化ジルコニア）リングと、フェライト系ステンレス鋼板とで、クラッド型のシール要素を構成する工程での累積歪み量についてみると、図2に示すごとく熱膨脹差は高々  $0.8 \times 10^{-3}$  程度である。なお、ここでは、ろう付けを想定し 700℃ からろう材の強度が作用するものとし 700℃ からの累積歪みに注目しており、横軸が温度、縦軸が累積歪み量を示している。

4

【0012】このように、相対的に熱膨脹係数が近似する形態に設定したことに伴って、シール要素の構成過程やセパレータ間の気密・封止工程（ろう付けなど）、あるいは発電動作過程など的高温環境で、熱膨脹係数差に起因する破損など全面的に回避・解消されるとともに、一方ではフェライト系ステンレス鋼が耐蝕性にすぐれているので、動作環境である高腐食環境においても腐食破損の恐れがなく、安定した機能の保持・発揮に寄与する。

10 【0013】

【実施例】以下図3～図5を参照して本発明の実施例を説明する。

【0014】図3は本発明に係る燃料電池積層体のそれぞれ異なる要部構成例を断面的に示したもので、マニホールド部において隣接するステンレス鋼から成るセパレータ10間を、シール要素11で気密に封止・一体化構造である。この構成例においては、シール要素11が絶縁性マグネシアリング 11a、応力緩和機構 11b' を有するフェライト系ステンレス鋼板 11b とで形成されており、またマニホールド部12における積層方向に自由度をもたせるため、無拘束域を設けている。すなわち、各ガス流路にはガスの流れを妨害しない程度のスペーサ13をマニホールド12周上に複数箇所設置することにより、無拘束域を定義して、ガス流路を塞ぐことなくマニホールド部12の積層方向の変形を容易になし得るようにしてある。換言すると、組み立て段階での寸法精度に起因する積層方向の変形、長時間運転による起電部（反応部）部品のクリープ現象に基づく積層方向の変形などに対して自在に追従可能と成っている。ここで、スペーサ13とセパレータを構成するエッジ板14との間にギャップが存在する間は無拘束域がL<sub>1</sub>で決まり、スペーサ13とセパレータを構成するエッジ板14とが接触した後は無拘束域がL<sub>2</sub>で決まることになる。なお、図3において15は電解質板、16、17は一対の電極（正極、負極）である。

【0015】さらに、前記のような構成を成す本発明に係る燃料電池積層体においては、図4に要部構成を断面的に示したもので、この例ではシール要素11に耐蝕性を付与するため、たとえばアルミナ処理を施して、金属 11b 面およびろう材面にアルミ拡散層18を形成具備させている。このアルミ拡散層18の形成により、ろう材として、たとえばチタンなど添加して成るニッケル系ろう材を用いた場合は、その組成とも相俟って、たとえばニッケル、クロム、アルミニウム、鉄の合金層などが形成され、シール要素11の絶縁性セラミックス 11a と金属 11b とを接続するろう材層 11c の耐蝕性向上が図られる。

【0016】次に、本発明の他の実施例を説明する。

【0017】図5は本発明に係る積層型の燃料電池の要部構造を断面的に示したもので、この実施例においては、一部断面がC字形化したシール要素19により、マニホールド部において隣接するステンレス鋼から成るセパ

(4)

特開平6-260192

5

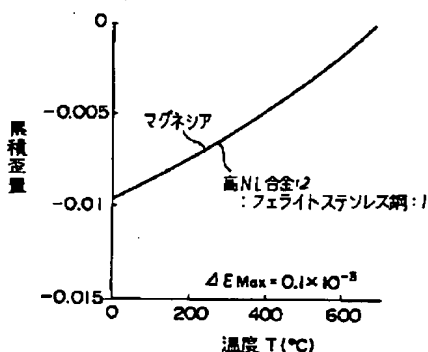
レータ10間を、気密に封止・一体化する構造である。すなわち、ここでは、断面がC字形化した金属製Oリング19aを挟んでセパレータ10に対接する側に、絶縁性を有するセラミックス製平板19bおよび平面方向の剛性を確保する金属製平板19b'を積層的に、一体化配置した構成を採っている。このシール要素19の構成においては、要すればセラミックス製平板19bを、たとえば電池動作温度で融解するような $B_2O_3$ ・ $-SiO_2$ 系のガラスで含浸処理しておくことが好ましく、さらに良好なシール性が期待できる。さらに、セラミックス製平板19bの代

【0018】

【発明の効果】上記したように本発明によれば、シール要素を形成する絶縁性セラミックスおよび金属が、互いの熱膨脹係数を相対的に近似する関係に選択されている。そして、相対的に熱膨脹係数が近似する形態に設定したことに伴い、シール要素の構成過程やセパレータ間の気密・封止工程（ろう付けなど）、あるいは発電動作過程などの高温環境で、熱膨脹係数差に起因する破損など全面的に回避ないし解消されるとともに、一方ではフェライト系ステンレス鋼が耐蝕性にすぐれているので、動作環境である高腐食環境においても腐食破損の恐れがなく、安定した機能の保持・発揮に寄与する。

【図面の簡単な説明】

【図1】



6

【図1】本発明に係る燃料電池の構成に用いるシール要素を構成するセラミックスおよび金属について温度と歪み量の関係例を示す曲線図。

【図2】本発明に係る燃料電池の構成に用いるシール要素を構成するセラミックスおよび金属について温度と歪み量の他の関係例を示す曲線図。

【図3】本発明に係る燃料電池の要部構成例を示す断面図。

【図4】本発明に係る燃料電池の他の要部構成例を示す断面図。

【図5】本発明に係る燃料電池のさらに他の要部構成例を示す断面図。

【図6】積層型燃料電池の要部構成例を示す斜視図。

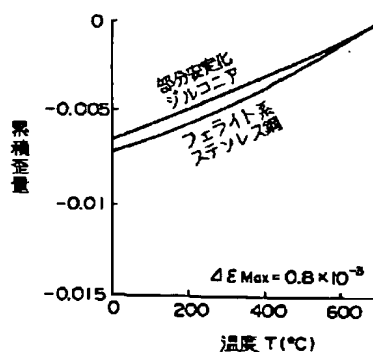
【図7】図6のA-A線に沿った断面図。

【図8】従来の燃料電池の構成に用いられているシール要素を構成するセラミックスおよび金属について温度と歪み量の他の関係例を示す曲線図。

【符号の説明】

- 1, 15...電解質板(層) 2, 10...セパレータ 2a  
 ...セパレータ本体部  
 3, 3a, 3b...酸化剤ガス系マニホール 4, 4a, 4b  
 ...燃料ガス系マニホール 5...反応部 6, 7,  
 15, 16...対を成す電極 9, 11, 19...シール要素  
 9a...絶縁性リング 11a...絶縁性セラミックリング  
 11b...金属リング 11b'...応力緩和機構 11c  
 ...ろう材 12...マニホール 13...スペーサ 14  
 ...エッジ板 18...アルミ拡散層 19a...断面C字形  
 金属Oリング 19b...セラミックス平板 19b'...金  
 属平板

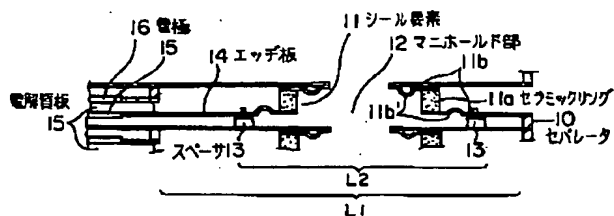
【図2】



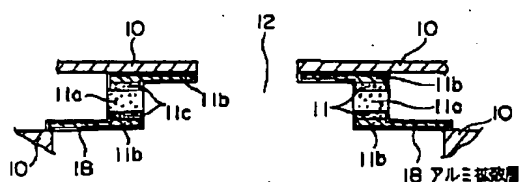
(5)

特開平6-260192

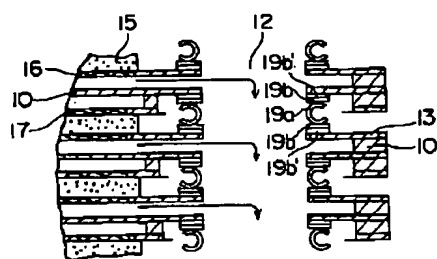
【図3】



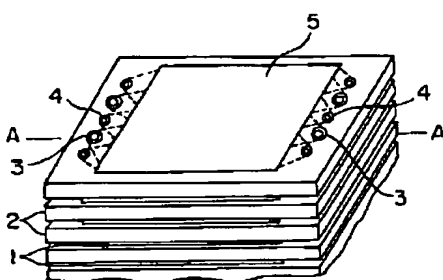
【図4】



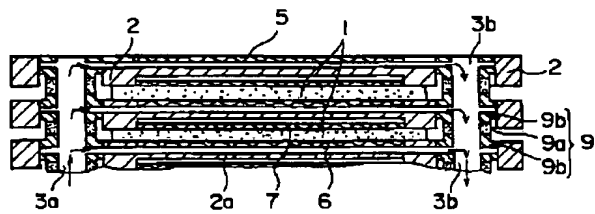
【図5】



【図6】



【図7】



【図8】

